

<Publication No. JP-A No.51-12827>

WHAT IS CLAIMED IS:

A polyolefine film, a printing ink for molding, or a coating composition comprising a cyclized rubber as vehicle resin; a cyclized rubber is obtained by cyclizing a polymer or a copolymer of a low molecular weight conjugate diolefin with acid catalyst, wherein

a polymer or a copolymer of a low molecular weight conjugate diolefin is cyclized under where a conjugate diolefin polymer with number average molecular weight of not less than 50,000, or a polymer including no conjugate diolefin with number average molecular weight of not less than 10,000 or including a conjugate diolefin less than 30 mole % as a polymerization unit coexist,

and mixing a flexible agent, a dispersing agent, or the like as needed.

BEST AVAILABLE COPY



特許 (3)

昭和49年7月23日

① 日本国特許庁

公開特許公報

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ポリオレフィンフィルム又は成型品用の印刷インキ又は塗装組成物

2. 発明者

住所 大阪府大阪市東淀川区2-1
氏名 佐井 誠 明 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名称 (209) 住友化学工業株式会社
代表者 長谷川 周 重

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
住友化学工業株式会社内
氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男
電話 06-222-1001 住友化学工業株式会社 (住友化学) TEL 222-1001

49-084965

① 特開昭 51-12827

④ 公開日 昭51. (1976) 1.31

② 特願昭 49-84965

③ 出願日 昭49. (1974) 7.23

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 7267 46

6701 48

6847 48

7267 46

⑤ 日本分類

2400C9

2400B827

116 B3

116 B012

⑥ Int. Cl²

C09D 5/00

C09D 3/36

C09D 11/10

B41M 1/30

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィンフィルム又は成型品用の印刷インキ又は塗装組成物

2. 特許請求の範囲

低分子量共役ジオレフィン重合体又は共重合体を数平均分子量 50,000 以上の共役ジオレフィン重合体又は数平均分子量 10,000 以上の共役ジオレフィンを全く含まないか、又は重合単位として30モル多未消含む重合体の共存下、酸触媒により環化して得られた環化ゴムをビヒクル樹脂とし、必要に応じて可塑剤、分散剤等を配合してなるポリオレフィンフィルム又は成型品用の印刷インキ又は塗装組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィンフィルム又は成型品用の印刷インキ又は塗装組成物に関する。

ポリオレフィン系のフィルム又は成型品の被覆はポリオレフィンが一般に極性を有しない為に困難である。その為には極性を有するビ

ニルモノマーを共重合させたり、コロナ放電や化学的処理などの表面処理を行なって改善する事が試みられているが、これらは一般に経費の増大を招く。その為、我國ではこれ迄、天然ゴムを硫酸、四塩化錫等の酸触媒を用いて環化させて得られる環化ゴムの溶液をビヒクルとして用いてきた。しかしながら、接着性は充分でなく、接着性を改善する為に環化の反応率を高めると塗膜の可とう性が低下する傾向にあり、その為ポリイソブチレン、ロジン、石油樹脂、アルキルフェノール、ホルマリン系樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレンなどを併用して用いる事が多いが、この為に接着性、耐熱性の低下を招く事が多かった。又、環化ゴムは天然ゴムを原料として用いる為に溶解工程が複雑であり、又環化反応中に反応槽内全体がゲル化するというトラブルが発生する事もあり、こうした事から極めて高価であった。

本発明者らはこれらの点の改善に努力して、

安価な環化ゴムの製造法として、低分子量ポリジオレフィン、ごとに低分子量シスーノ、4型のポリブタジエンを原料として環化する方法

(特願昭48-2639/)に到達したが、これも耐モミ性の点に問題があり、可とう性の改善に努力を重ねた結果、低分子量共役ジオレフィン重合体を数平均分子量50,000以上の共役ジオレフィンの重合体又は数平均分子量10,000以上の共役ジオレフィンを含まないか、又は重合単位中30モル%未満含む重合体(以下高分子量重合体と総称する)の共存下、酸触媒によって環化して得られる環化物をポリオレフィンフィルム又は成型品の塗被組成物に用いる事により接着性、可とう性に優れている事が判明した。

本発明に用いる環化ゴムとは本発明者らによる別出願の製造法に基づくものであるが、以下簡単に述べるならば、本発明中低分子量共役ジオレフィン重合体とは数平均分子量が500から50,000にして、ブタジエン、イソブレン、ノ、3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの

(3)

秀な塗膜を形成する事が判明したのである。

低分子量共役ジオレフィン重合体に共存させる高分子量の重合体は通常低分子量共役ジオレフィン重合体100重量部に対しノ重量部以上、100重量部以下が望ましく、これらの適正な割合は用いる重合体により異なっている。又重合体全体に存在するエチレン性二重結合は環化反応につれて減少する。この減少率(以下、環化率)は用いる重合体により適正な値が異なるが一般には30%から80%が望ましい。

本発明におけるポリオレフィンフィルム又は成型品とは、未処理又は処理のポリエチレンフィルム、ポリエチレン成型品、ポリプロピレンフィルム、ポリプロピレン成型品で代表される。処理とはコロナ放電、化学処理、火炎処理など、接着性改善の為の表面処理をさす。このほかα-オレフィン共重合体、エチレン・α-オレフィン・ジエン三元共重合体、ブチルゴム及びそれらの加硫物、ポリイソブチレンなど、一般的にオレフィン系単量体の重合体及び共重

(5)

特願昭51-12827(2)

共役ジオレフィンの重合体、もしくはこれら共役ジオレフィンを重合単位中30モル%以上含む共重合体を指す。高分子量重合体とは上記低分子量ポリジオレフィンの有機溶剤の溶液に相溶する重合体であって、かつ数平均分子量50,000以上の共役ジオレフィン重合体もしくは共重合体もしくは共役ジオレフィンを重合単位中に30モル%以上含む共重合体又は分子量10,000以上のビニルモノマーの重合体又は共重合体であって、一種又は二種以上の重合体である。

上記低分子量共役ジオレフィン重合体と高分子量重合体をベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機溶剤の均一な溶液とし、これを通常共役ジオレフィン重合体の環化反応に用いるところの硫酸、三フッ化ホウ素、四塩化錫、γ-トルエンスルホン酸などの酸触媒を用いて環化反応を行ない、有機溶剤に均一に溶解する環化物を生成せしめる。これらをポリオレフィン用の塗被組成物のビヒクル樹脂として用いると接着性、耐モミ性の優

(4)

合体のフィルム又は成型品を含む。

本発明において上記環化ゴムと溶剤からなるニスに必要に応じて顔料、可塑剤、その他の配合剤を加える事ができる。通常印刷及び塗料に用いられる顔料をすべて使用でき、すぐれた分散性を得ることができる。

以下、本発明を比較例、実施例を以て説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例ノ

数平均分子量2970、シスーノ、4構造85%、トランスーノ、4構造ノ4%の液状ポリブタジエンノ0重量部とエチレン・プロピレン共重合体(モンテカターニ・エジソン社製デュートラル00-054)ノ0重量部をキシレン85重量部に溶解し、塩化アルミニウム0.3重量部を加えて、100℃、2時間反応させた。生成物の環化率は60%で、トルエン中30℃の極限粘度は0.4424であった。

次にこの生成物を25%のトルエン溶液

(6)

(以下25φニスと称する)とした。均一な淡褐色の液体となった。この25φニス60重量部、ルチル型酸化チタン25重量部、トルエン/5重量部をレッドデビル630ペイント・コンディショナーで5分間インキ化を行ない、白インキを調製した。酸化チタンのよく分散したインキが得られた。

こうして得られた25φニスと白インキを未処理ポリエチレンフィルム、未処理及び処理ポリプロピレンに塗付し、一昼夜放置したのち、セロテープ剝離試験とモミ試験を行なった。その結果を優、良、可、不可で表わし、表/に示す。以下の実施例、比較例も同様の試験を行ない、表/に合わせて示した。

実施例2

数平均分子量14,000でシスー/、4構造84φ、トランスー/、4構造/4φのポリイソブレン100重量部とブチルゴム(ポリサー社製ポリサートル101)0.5重量部をキシレン/65重量部に溶解し、パートルエンス(7)

比較例3

市販環化ゴム(ヘキスト社製アルベックス450J)を同様の試験を行なった。

以上の実施例、比較例の25φニス及び白インキを以下三種類のポリオレフィンフィルムに塗付し、その塗膜試験結果を表/に示す。表/から明らかなように本発明の低分子量共役ジオレフィン重合体を高分子量重合体と共に環化して得られた環化ゴムは従来の環化ゴム及び低分子量共役ジオレフィン重合体環化物に比べ、ポリオレフィンに対してより優れた塗膜を形成する。

特開昭51-12827(3)

ルホン酸0.5重量部を加え、3時間還流させた。その結果、環化率は46φ、トルエン中30℃における極限粘度は0.40dl/gであった。

実施例3

実施例/のエチレン・プロピレン共重合体の代りにイソブレンゴム(日本セオン製ニッポールIR-2200)を用いた外は同様に反応させた。環化率は59.1φ、極限粘度は0.33dl/gであった。

比較例/

実施例/に用いた液状ポリブタジエン/0重量部をキシレン86重量部に溶解し、塩化アルミニウム0.3重量部を加えて、100℃、4時間反応し、環化率72φ、極限粘度0.20dl/gの樹脂状物を得た。

比較例2

市販環化ゴム(精工化学、サーモライトP)を実施例/と同様に25φニスと白インキの塗付試験を行なった。

(8)

表/ フィルム塗付試験結果

			実施例/	実施例2	実施例3	比較例/	比較例2	比較例3
25φ	接着性	未処理ポリオレフィン	良	良	良	優	良	良
		処理ポリオレフィン	良	優	優	優	可	可
		低粘度ポリオレフィン	可	可	優	可	不可	可
ニス	耐モミ性	未処理ポリオレフィン	良	良	良	可	良	可
		処理ポリオレフィン	良	優	可	不可	良	不可
		低粘度ポリオレフィン	可	良	可	不可	不可	不可
白インキ	接着性	未処理ポリオレフィン	優	良	優	優	良	良
		処理ポリオレフィン	良	良	優	優	可	可
		低粘度ポリオレフィン	可	可	良	可	不可	可
ンキ	耐モミ性	未処理ポリオレフィン	可	優	良	可	良	可
		処理ポリオレフィン	良	優	可	不可	良	不可
		低粘度ポリオレフィン	可	良	良	不可	可	不可

5. 添付書類の目録

特開 昭51-12827 (4)

- (1) 明 細 書 1 通 10 頁
(2) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 ^{トヨカシノネビル}大阪府豊中市會場東町2-11

氏 名 日 野 隆

住 所 ^{タカシノビル}大阪府高槻市玉川ノ-26

氏 名 鈴木 幸雄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.